



SUOMI-FINLAND  
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(C) (11) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

F1000094535C

94535

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 08.04.97

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 08J 3/02, D 21H 21/16 // D 21H 17/17

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 925535

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 04.12.92

(24) Alkupäivä - Löpdag 04.12.92

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 05.06.94

(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -  
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.06.95

(73) Haltija - Innehavare

1. Raisio Chemicals Oy, 21200 Raisio, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Zetter, Claes, Sirkkalankatu 11 a, 20500 Turku, (FI)

2. Nurminen, Markku, Järviiniityntie, 21120 Raisio, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Hydrofobiliimadispersion valmistusprosessi  
Process för framställning av en hydrofoblimadispersion

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 369328 (D 21H 21/16), EP A 353212 (D 21H 17/29)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö kohdistuu paperi- ja kartonkiteollisuudessa käytettyjen hydrofobiliima dispersioiden valmistusprosessiin. Keksintö on sekä yksinkertainen että taloudellinen tapa valmistaa hydrofobiliimadispersiota joko liimatoimittajan taikka paperinvalmistajan tiloissa. Keksintö perustuu ns. korkeapaine keittimen käyttöön hydrofobiliima dispersion valmistuksessa.

Föreliggande uppfinning avser en framställningsprocess av hydrofoblim för användning inom pappers- och kartongindustrin. Uppfinningen innebär ett såväl enkelt som ekonomiskt sätt att framställa hydrofoblimdispersioner antingen i limleverantörens eller paperstillverkarens utrymmen. Uppfinningen baserar sig på användning av en sk. högtryckskokare vid framställning av hydrofoblimdispersionen.

Hydrofobiliimadispersion valmistusprosessi -  
Process för framställning av en hydrofoblimdispersion

5 Hydrofobiliimauksella tarkoitetaan paperin tai kartongin  
tekemistä enemmän tai vähemmän vettähylkiväksi. Tätä omi-  
naisuutta voidaan mitata esim. nk. Cobb-testillä jossa  
mitataan veden tunkeutumista paperiin tai kartonkiin ajan  
funktiona. Tulos ilmoitetaan absorbtiona  $\text{g/m}^2$ . Kunnolla  
10 hydrofobiliimatussa tuotteessa arvo on yleensä  $< 25 \text{ g/m}^2$   
kun taas tuotteessa jota ei ole käsitelty hydrofobisuutta  
lisäävillä liimoilla arvo voi olla  $> 100 \text{ g/m}^2$ .

15 Perinteisiä hydrofobiliimana käytettyjä yhdisteitä ovat  
puusta peräisin olevat hartsihapot ja niiden johdannai-  
set.

Tänä päivänä paperi- ja kartonkiteollisuus on yhä enemmän  
siirtynyt käyttämään hydrofobiliimaukseen nk. neutraali-  
liimoja jotka yleensä ovat alkyyliketeneidimeeri(AKD)-  
20 taikka alkenyyli-meripihkahappoanhydridi(ASA)- pohjaisia  
yhdisteitä.

25 Hydrofobiliimat toimitetaan yleensä paperi- tai kartonki-  
tehtaille vesidispersiona jossa aktiiviaineen (AKD, ASA,  
hartsin) osuus tuotteessa on 5 - 50 % välillä. ASA tyypp-  
pisen liiman ollessa kyseessä liimadispersio valmistetaan  
pääsääntöisesti paperi- tai kartonkitehtaalla.

30 Hydrofobiliimat lisätään paperi- tai kartonkikoneella  
valmistusprosessin alkuvaiheessa massasulppuun. Tietyissä  
tapauksissa näitä liimoja voidaan lisätä myös valmistus-  
prosessin myöhemmässä vaiheessa esim. pintaliimapuristi-  
mella. Hydrofobiliimojen käyttömäärät ovat yleensä 0,05 -  
2,0 % paperin tai kartongin kuivapainosta.

35 Hydrofobiliimadispersio sisältää aktiiviaineen (AKD, ASA,  
tai puuhartsia) lisäksi stabilointiaineita, pinta-aktii-  
visia aineita ym. lisäkemikaaleja. Stabilointiaineena

käytetään mm. kationista tärkkelystä, kationisia polyety-leeni-imiinejä, kationisia polyakryyliamideja, gelatiinia tai kaseiinia.

- 5     Pinta-aktiivisina aineina käytetään mm. natriumlignosul-fonaattia tai alkyylisulfonaatteja.

Tyypillisiä lisäkemikaaleja ovat biosidit, aluna ja pH-säätökemikaalit.

10

Yleinen tapa valmistaa hydrofobiliimadispersio näistä komponenteista on reaktorissa sekoittaen ja lämmittäen valmistaa homogeeninen esiseos joka sisältää sopivassa suhteessa vettä, aktiiviainetta, stabilointiainetta, pin-  
15     ta-aktiivisia aineita ym. mahdollisia lisäkemikaaleja.

20

Kun homogeeninen esiseos on aikaansaatu tämä kierrätetään korkeapainehomogenisaattorin, kolloidimyllyn taikka korkeakierroksisen keskipakopumpun läpi yleensä useamman  
25     kerran, kunnes riittävän pieni hiukkaskoko on aikaansaatu (yleensä 0,1 - 10  $\mu\text{m}$ ). Paine vaihtelee 50 - 500 baarin välillä ja lämpötila 50 - 100°C. Saavutettu dispersio ajetaan tämän jälkeen lämmönvaihtimen kautta tuotesäili-öön. Lämmönvaihtimessa dispersion lämpötila lasketaan <  
30     30°C. Näitä periaatteita noudattavia prosesseja on kuvatu mm. julkaisuissa EP-353 212 ja EP-369 328.

30

Nyt on yllättäen havaittu että lähinnä tärkkelyksen keittoa varten suunniteltu korkeapainekeitin (höyrysuihkukeitin eli ns. Jet-keitin) toimii erittäin hyvänä disper-  
35     gaattorina hydrofobiliimadisERSION valmistuksessa. Täl-lainen höyrysuihkukeitinprosessi toimii seuraavasti:

35

Esiseos valmistetaan reaktorissa 1 samalla periaatteella kuin yllä olevassa prosessissa. Tämän jälkeen seos pumpa-taan itse keitinsaan 2, jossa seos kohtaa korkeapainei-sen höyryvirran 3, ja lämpötila ja paine nousevat (paine

yleensä 2 - 15 baaria ja lämpötila 100 - 200°C). Tämän jälkeen ajetaan muodostunut dispersio putkimaiseen reaktoriin 4, jonka jälkeen paine ja lämpötila lasketaan paisutinlaitteessa 5 ja ylimäärä höyryä voidaan erottaa höyrylauhduttimella 6. Tämän jälkeen muodostunut homogeeninen tuote ajetaan lämmönvaihtimen kautta tuotesäiliöön.

Prosessin kulku on esitetty kaaviomaisesti oheisessa piirustuskuvassa.

Tämä prosessi poikkeaa perinteisestä prosessista seuraavasti:

Perinteinen prosessi

Paine 50 - 500 baaria  
lämpöt. 50 - 100°C

Höyrysuihku-keitin prosessi

Paine 2 - 15 baaria  
lämpöt. 100 - 200°C

Hydrofobiliimadispersioiden valmistaminen höyrysuihku-keitin tyyppisessä prosessissa mahdollistaa korkeiden kuiva-ainepitoisuuksien käytön prosessoinnin aikana ja koska viive keitin- ja reaktioputkessa on erittäin lyhyt, yleensä < 2 minuuttia tämä mahdollistaa fyysisiltä mitoiltaan hyvin pienten yksiköiden käytön, joilla on suuri valmistuskapasiteetti.

Esim. 1

Laboratoriomittakaavassa valmistettiin seuraavan koostumuksen omaava steariini/palmitiini-alkyyliketeenidimeeri (AKD) esiseos:

vettä	800 g
AKD	200 g
Orotan SN*	3.0 g
Raisamyl 150E**	22 g

\*Naftaleeniformaldehydisulfonaattikondensaatti, natrium-suola

\*\*Kationinen perunatärkkelys (DS = 0,05).

5 Tärkkelys keitettiin ennen lisäystä.

Tämä esiseos jaettiin kahteen osaan, joista toinen ajettiin 3 kertaa laboratorion korkeapainehomogenisaattorin (Rannie) läpi. Paine 200 baaria, lämpötila 70°C. Toinen  
10 osa ajettiin laboratoriomittakaavaisen höyrysuihku-keit-timen läpi kerran, lämpötila 120°C, paine 3 baaria. Molemmat emulsiot laimennettiin 12,5 % kuiva-aineeseen ja jäähdytettiin huonelämpöiseksi.

15 Molemmista dispersioista mitattiin seuraavat ominaisuudet, viskositeetti (Brookfield) ja keskimääräinen hiukkaskoko

	<u>Korkeapaine-</u> <u>homogenisaattori</u>	<u>Höyrysuihku-</u> <u>keitin</u>
20		
	Viskositeetti	10 cP
		8 cP
	Keskimääräinen	
25	hiukkaskoko	0,56 $\mu\text{m}$
		0,60 $\mu\text{m}$

Tuloksista nähdään että dispersiot ovat ominaisuuksiltaan lähes identtiset.

30 Dispersiot säilytettiin huoneenlämmössä yhden kuukauden ajan ja samat mittaukset suoritettiin uudelleen jolloin tulos oli seuraavanlainen.

	<u>Korkeapaine-</u> <u>homogenisaattori</u>	<u>Höyrysuihku-</u> <u>keitin</u>
5	Viskositeetti 15 cP	16 cP
	Keskimääräinen hiukkaskoko 0,86 $\mu\text{m}$	0,95 $\mu\text{m}$
10	Tuloksista nähdään että molempien dispersioiden varas- tointikestävyys on samaa luokkaa.	

Esim. 2

- 15 Laboratoriomittakaavassa valmistettiin seuraavan koostu-  
muksen omaava alkenyyliimeripihkahappoanhydridi\*(ASA) esi-  
seos.

	vettä	900 g
20	ASA	50 g
	Orotan SN	0,5 g
	Raisamyl 150E	100 g

- 25 \* Alkenyyliimeripihkahappoanhydridinä käytettiin suoraket-  
juisista  $\text{C}_{13}$  -  $\text{C}_{20}$  alfaolefiineistä lähtöisin olevia an-  
hydridejä.

- 30 Tämä esiseos jaettiin taas kahteen osaan, joista toinen  
ajettiin korkeapainehomogenisaattorin (paine 200 baaria  
lämpötila 50°C) ja toinen höyrysuihku-keittimen (lämpöti-  
la 110°C ja paine 1,5 baaria) läpi.

- 35 Syntyneet dispersiot laimennettiin 7,5 % kuiva-aineeseen  
ja niistä mitattiin viskositeetti ja keskihiukkaskoko.

	<u>Korkeapaine-</u> <u>homogenisaattori</u>	<u>Höyrysuiku-</u> <u>keitin</u>
5	Viskositeetti	600 cP
	Keskimääräinen hiukkaskoko	520 cP
		0,50 $\mu\text{m}$
		0,65 $\mu\text{m}$
10	Tuloksista nähdään että dispersiot ovat lähes samankal- taiset. Yleisesti hyvänä hiukkaskokona tämän tyyppisissä tuotteissa pidetään arvoa < 1 $\mu\text{m}$ .	

15

**Patenttivaatimukset:**

1. Menetelmä hydrofobiliiman valmistamiseksi erityisesti paperinvalmistusprosessia varten, jossa alkyylimeri-  
5 pihkahappoandhydridi(ASA)-, tai alkyyliketeneidimeeri-  
(AKD)perustaisesta liiman peruskomponentista sekä siihen  
edullisesti lisätyistä oheisaineista valmistetaan lämmit-  
tämällä ja sekoittamalla liiman esiseos, ja tähän esi-  
seokseen kohdistetaan paineenalainen lämpö- ja mekaaninen  
10 käsittely liimadispersion aikaansaamiseksi, **tunnettu** sii-  
tä, että paineenalainen käsittely suoritetaan paineessa 2  
- 15 baaria ja lämpötilassa 100 - 200 °C, alle 2 minuutin  
aikana.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu**  
siitä, että paineenalainen käsittely suoritetaan saatta-  
malla liiman esiseos suurella nopeudella johdetun korkea-  
paineisen vesihöyryn vaikutuksen alaiseksi.

**20 Patentkrav:**

1. Förfarande för framställning av ett hydrofoblim, sär-  
skilt för papperframställningsprocess, i vilket av en  
alkenylbärnstensyraanhydrid(ASA)-, eller alkylketendi-  
25 mer(AKD)baserad limbaskomponent samt företrädesvis till  
denna tillsatta tilläggsämnen framställs genom upphett-  
ning och omrörning av en limförblandning, och denna  
blandning utsättes för en värme- och mekanisk behandling  
under tryck för åstadkommande av en limdispersion, **känne-**  
30 **tecknat** därav, att behandlingen under tryck utförs i ett  
tryck på 2 - 15 bar och en temperatur på 100 - 200 °C,  
under en tid under 2 minuter.
- 35 2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav,  
att behandlingen utförs genom att utsätta limförbland-  
ningen för påverkan av högtrycksvattenånga som leds med  
en stor hastighet.



